



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 197 34 412 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C01 B 7/04**  
B 01 J 27/13  
B 01 J 27/135  
B 01 J 31/20  
B 01 J 31/18  
B 01 J 31/04  
B 01 J 23/46  
B 01 J 23/58

DE 197 34 412 A 1

// (B01J 27/13,101:50) (B01J 27/135,101:50) (B01J 31/20,101:50) (B01J 31/18,105:42) (B01J 31/18,101:50)  
(B01J 31/04,101:50) (B01J 23/46,101:42) (B01J 23/46,101:50) (B01J 23/46,101:32) (B01J 23/58,101:50)

③0 Unionspriorität:

08-210086	08.08.96	JP
08-292464	05.11.96	JP
08-296304	08.11.96	JP
08-302655	14.11.96	JP

⑦1 Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:

Vossius & Partner GbR, 81675 München

⑦2 Erfinder:

Abekawa, Hiroaki, Sodegaura, Chiba, JP; Ito,  
Yoshiaki, Ichihara, Chiba, JP; Hibi, Takuo, Ichihara,  
Chiba, JP

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Chlor

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, umfassend die Verwendung mindestens eines Katalysators, ausgewählt aus einem Rutheniumchloridkatalysator auf einem Träger, einem Katalysator, erhalten durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung auf einen Träger, einem Rutheniumoxiddkatalysator, erhalten durch Oxidation eines Katalysators, der durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung auf einen Träger hergestellt wird, und einem Katalysator, erhalten durch Calcinieren von Rutheniumchlorid auf einem Träger bei einer Temperatur von nicht weniger als 280°C.

DE 197 34 412 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 97 702 067/604

27/29

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff, was die Herstellung von Chlor bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur unter Verwendung einer kleineren Menge an Katalysator mit hoher Aktivität und hoher Aktivität pro enthaltenem Ruthenium ermöglicht.

Es ist bekannt, daß Chlor als Ausgangssubstanz von z. B. Vinylchlorid und Phosgen geeignet ist und durch Oxidation von Chlorwasserstoff hergestellt werden kann. Zum Beispiel ist die Deacon-Reaktion unter Verwendung eines Cu-Katalysators allgemein bekannt. Zum Beispiel ist ein Verfahren zur Oxidation von Chlorwasserstoff mit einem eine Rutheniumverbindung enthaltenden Katalysator in DE 15 67 788 beschrieben und dort ist auch beschrieben, daß Ruthenium(III)-chlorid von den Rutheniumverbindungen besonders wirksam ist. Außerdem ist ein Verfahren zum Aufbringen einer Rutheniumverbindung auf einen Träger ebenfalls beschrieben und als Träger werden zum Beispiel Kieselgel, Aluminiumoxid, Bimsstein und keramisches Material genannt. Als Beispiel ist ein Rutheniumchloridkatalysator auf Siliciumdioxidträger veranschaulicht. Jedoch wurde ein Test unter Verwendung eines Katalysators, hergestellt unter Verwendung eines Verfahrens zur Herstellung eines Ruthenium(III)-chlorids auf Siliciumdioxidträger im Patent beschrieben. Als Ergebnis wird die Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil drastisch verflüchtigt, was für industrielle Verwendung nachteilig ist. Zum Beispiel ist ein Verfahren zur Oxidation von Chlorwasserstoff mit einem Chromoxidkatalysator in EP-0 184 413 A2 beschrieben. Jedoch wies ein Verfahren, das bis jetzt bekannt war, das Problem auf, daß die Aktivität des Katalysators unzureichend und hohe Reaktionstemperatur erforderlich ist.

Wenn die Aktivität des Katalysators gering ist, ist es erforderlich, die Reaktionstemperatur zu erhöhen, aber die Reaktion der Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zur Herstellung von Chlor ist eine Gleichgewichtsreaktion. Wenn die Reaktionstemperatur hoch ist, wird das nachteilig in bezug auf das Gleichgewicht und die Gleichgewichtsumwandlung von Chlorwasserstoff wird geringer. Daher kann, wenn der Katalysator hohe Aktivität aufweist, die Reaktionstemperatur vermindert werden, und daher wird die Reaktion vorteilhaft in bezug auf das Gleichgewicht, und eine höhere Umwandlung von Chlorwasserstoff kann erreicht werden. Im Fall hoher Temperatur wird die Aktivität durch Verflüchtigung des Katalysatorbestandteils vermindert.

Sowohl hohe Aktivität als auch hohe Aktivität pro Gewichtseinheit an im Katalysator enthaltenem Ruthenium sind für den Katalysator industriell erforderlich. Da hohe Aktivität pro Gewichtseinheit an im Katalysator enthaltenem Ruthenium die Menge an im Katalysator enthaltenem Ruthenium vermindern kann, wird das vorteilhaft in bezug auf die Kosten. Es ist möglich, die Reaktionsbedingungen zu wählen, die vorteilhafter in bezug auf das Gleichgewicht sind, indem man die Reaktion bei niedrigerer Temperatur unter Verwendung eines Katalysators mit hoher Aktivität durchführt. Vorzugsweise wird die Reaktion in bezug auf die Stabilität des Katalysators bei niedrigerer Temperatur durchgeführt.

Angesichts dieser Punkte war die Entwicklung eines Katalysators erforderlich, der bei geringer Temperatur verwendet werden kann.

Die Erfinder haben umfassende Untersuchungen bezüglich eines Verfahrens zur Herstellung von Chlor unter Verbesserung der vorstehend beschriebenen Probleme durchgeführt. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß bei der Herstellung von Chlor unter Verwendung eines bestimmten Ruthenium enthaltenden Katalysators Chlor bei einer geringeren Reaktionstemperatur unter Verwendung einer kleineren Menge Katalysator mit hoher Aktivität und hoher Aktivität pro enthaltenem Ruthenium hergestellt werden kann. So wurde die Aufgabe der vorliegenden Erfindung gelöst.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff bereit, das die Verwendung mindestens eines Katalysators, ausgewählt aus folgenden Katalysatoren (a) bis (d) umfaßt:

(a) ein Rutheniumchloridkatalysator auf einem Träger, bei dem der Träger mindestens eine der Verbindungen Titanoxid und Zirkoniumoxid enthält, und das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt,

(b) ein Katalysator, erhalten durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Ruthenium-Carbonyl-Komplex, einem Ruthenium-organische-Säure-Salz, Ruthenium-Nitrosyl-Komplex, Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Ruthenium-organischer Amin-Komplex und Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, auf einem Träger, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt,

(c) ein Rutheniumoxiddkatalysator, erhalten durch Oxidation eines Katalysators, der durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Chlorruthenat, Chlorruthenathydrat, Salz von Ruthensäure, Salz von Rutheniumoxychlorid, Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid oder Bromid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Rutheniumbromid, Ruthenium-organischer Amin-Komplex, Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex, einem Ruthenium-organische Säure-Salz, Ruthenium-Nitrosylkomplex und Ruthenium-Phosphin-Komplex, auf einem Träger hergestellt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt, und

(d) ein Katalysator, erhalten durch Calcinieren von Rutheniumchlorid auf einem Träger bei einer Temperatur von nicht weniger als 280° C.

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Rutheniumkatalysator ist ein Katalysator auf einem Träger, der Rutheniumchlorid oder eine Rutheniumverbindung enthält, und ist mindestens ein Katalysator, ausgewählt aus den Katalysatoren (a), (b), (c) und (d).

Bei der vorliegenden Erfindung ist der Rutheniumkatalysator auf einem Träger beim Katalysator (a) ein

Katalysator, erhalten durch Aufbringen von Rutheniumchlorid auf einen Träger.

Als Rutheniumchlorid wird Ruthenium(III)-chloridhydrat normalerweise verwendet. Bei der Verwendung des Ruthenium(IV)-chloridhydrats wird es wegen seiner Instabilität manchmal während der Herstellung des Katalysators zersetzt. Das heißt, Beispiele von Rutheniumchlorid auf dem Träger schließen Ruthenium(III)-chlorid, Ruthenium(III)-chloridhydrat, Verbindungen, erhalten durch Hydrolyse von Ruthenium(III)-chloridhydrat, Ruthenium(IV)-chloridhydrat und Rutheniumverbindungen, gebildet durch Zersetzen von Ruthenium(IV)-chloridhydrat, ein.

In bezug auf den Katalysator (a) bei der vorliegenden Erfindung ist es wichtig, daß ein Katalysator, der mindestens eine Verbindung von Titanoxid und Zirkoniumoxid enthält, als Katalysator des Rutheniumchloridkatalysators auf dem Träger verwendet wird. Beispiele des mindestens einen Trägers aus Titanoxid und Zirkoniumoxid schließen Titanoxidträger, Zirkoniumoxidträger oder ein Gemisch dieser Träger oder ein Gemisch dieser Träger und eines anderen Trägers als dieser Träger (z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid) ein. Unter Verwendung der vorstehenden Träger kann ein Rutheniumkatalysator auf einem Träger mit hoher Aktivität erhalten werden. Ein bevorzugter Träger ist ein Träger, der Titanoxid enthält, und ein stärker bevorzugter Träger ist Titanoxid.

Das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger beträgt 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

Wenn das Verhältnis von Ruthenium zum Träger zu hoch ist, wird der Preis des Katalysators hoch. Andererseits wird, wenn das Verhältnis von Ruthenium zum Träger zu gering ist, die Aktivität des Katalysators niedrig.

Als Herstellungsverfahren kann zum Beispiel ein Imprägnierungsverfahren eines Trägers mit einer wäßrigen Lösung oder Salzsäurelösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , gefolgt von Trocknen unter vermindertem Druck oder einem Stickstoffgasfluß oder an der Luft, verwendet werden.

Die katalytische Aktivität kann auch durch Zugabe eines dritten Bestandteils, der zu Ruthenium verschieden ist, verbessert werden. Beispiele des dritten Bestandteils schließen eine Titanverbindung, Zirkoniumverbindung, andere Edelmetallverbindung als Ruthenium (z. B. Palladiumverbindung), Seltenerdverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Nickelverbindung, Alkalimetallverbindung, Erdalkalimetallverbindung, Manganverbindung, Tantalverbindung, Zinnverbindung und Vanadiumverbindung ein.

Als dritter Bestandteil sind Titanchlorid, Zirkoniumchlorid, Chloride von anderen Edelmetallen als Ruthenium (z. B. Palladiumchlorid), Kupferchlorid, Chromchlorid, Manganchlorid, Tantalchlorid, Zinnchlorid und Nickelchlorid bevorzugt und Titanchlorid ist stärker bevorzugt.

Die Menge des dritten Bestandteils beträgt normalerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Träger.

Als Verfahren der Zugabe des dritten Bestandteils kann zum Beispiel ein Verfahren des Imprägnierens eines Trägers mit einer Lösung, erhalten durch Mischen einer wäßrigen Lösung oder einer Salzsäurelösung von  $\text{TiCl}_4$  mit einer wäßrigen Lösung oder Salzsäurelösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , gefolgt von Trocknen unter vermindertem Druck oder einem Stickstoffgasstrom oder an Luft, verwendet werden. Das Mischverhältnis von Rutheniumchlorid zu Titanchlorid beträgt vorzugsweise 100 : 1 bis 100 : 10 im Molverhältnis von Ruthenium zu Titan.

Das Trocknen des Katalysators auf dem Träger wird vorzugsweise bei 30 bis 200°C unter vermindertem Druck und etwa 60 bis 400°C in Stickstoff durchgeführt, da Rutheniumchlorid verflüchtigt wird, wenn die Temperatur zu hoch ist, und etwa 60 bis 250°C an Luft durchgeführt. Die Trocknungsdauer beträgt vorzugsweise etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

Beispiele des Katalysators (b) bei der vorliegenden Erfindung schließen Katalysatoren, hergestellt durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Ruthenium-Carbonyl-Komplex (z. B.  $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ), Ruthenium-organische Säure-Salz (z. B.  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ -Hydrat,  $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$  (R = Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen)), Ruthenium-Nitrosyl-Komplex (z. B.  $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}$ ,  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ), Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex (z. B.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ), Ruthenium-organischer Amin-Komplex und Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, auf einem Träger, wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumaluminiumoxid, Zeolith, Diatomeenerde oder Oxid und gemischtes Oxid von Elementen (z. B. Titanoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxid), ein. Diese Träger können in einer Kombination verwendet werden. Als Rutheniumverbindung sind zum Beispiel Ruthenium-Carbonyl-Komplex, Rutheniumessigsäure-Komplex, Ruthenium-Nitrosyl-Komplex bevorzugt und Ruthenium-Carbonyl-Komplex und Rutheniumessigsäuresalz stärker bevorzugt. Als Träger sind zum Beispiel Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid und Aluminiummischoxid bevorzugt, und Titanoxid ist stärker bevorzugt.

Das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger beträgt 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

Beispiele des Aufbringverfahrens schließen z. B. ein Imprägnierungsverfahren, Ionenaustauschverfahren, Ausfällungsverfahren, Co-Ausfällverfahren und Mischverfahren ein. Von ihnen sind das Imprägnierungsverfahren und Ionenaustauschverfahren bevorzugt.

Als Imprägnierungsverfahren ist ein Verfahren des Suspendierens eines Trägers in einer Lösung, die durch Lösen einer Rutheniumverbindung in einem Lösungsmittel hergestellt wird, Verdampfen des Lösungsmittels, gefolgt von Trocknen und weiter Calcinieren, bekannt. Beispiele des Lösungsmittels schließen Wasser, Methanol und ein organisches Lösungsmittel ein.

Das Trocknen des Katalysators auf dem Träger wird vorzugsweise bei 30 bis 200°C unter vermindertem Druck und etwa 60 bis 400°C in Stickstoff durchgeführt, da die Rutheniumverbindung verflüchtigt wird, wenn die Temperatur zu hoch ist. An Luft ist die Temperatur, bei der die Rutheniumverbindung nicht oxidiert und durch Sauerstoff zersetzt wird, die übliche. Die Trocknungsdauer beträgt vorzugsweise etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

Beispiele des bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysators (c) schließen Rutheniumoxiddkatalysatoren ein, erhalten durch Oxidation eines Katalysators, der durch Aufbringen von Verbindungen hergestellt

wird, wie Chlorruthenat (z. B.  $K_3RuCl_6$ ,  $[RuCl_6]^{3-}$ ,  $K_2RuCl_6$ ), Chlorruthenathydrat ( $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ ,  $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ ,  $(NH_4)_2[RuCl_5(H_2O)]$ ,  $[RuCl_4(H_2O)_4]^+$ ), Salz von Ruthensäure (z. B.  $K_2RuO_4$ ), Rutheniumoxychlorid (z. B.  $Ru_2OCl_4$ ,  $Ru_2OCl_5$ ,  $Ru_2OCl_6$ ), Salz von Rutheniumoxychlorid (z. B.  $K_2Ru_2OCl_{10}$ ,  $Cs_2Ru_2OCl_4$ ), Ruthenium-Ammin-Komplex (z. B.  $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ ), Chlorid und Bromid von Ruthenium-Ammin-Komplex (z. B.  $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ,  $[Ru(NH_3)_5Cl_2]$ ,  $[Ru(NH_3)_5Cl_3]$ ,  $[Ru(NH_3)_6]Br_3$ ), Rutheniumbromid (z. B.  $RuBr_3$ ,  $RuBr_3$ -Hydrat), Ruthenium-organischer Amin-Komplex, Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex (z. B.  $Ru(CO)_5$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$ ), Ruthenium-organische Säure-Salz (z. B.  $[Ru_3O(OCOCH_3)_6(H_2O)_3]OCOCH_3$ ,  $Ru_2(RCOO)_4Cl$  (R = Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen)), Ruthenium-Nitrosyl-Komplex (z. B.  $K_2[RuCl_5(NO)]$ ,  $[Ru(NH_3)_5(NO)]Cl_3$ ,  $[Ru(OH)(NH_3)_4(NO)](NO_3)_2$ ,  $Ru(NO)(NO_3)_3$ ) und Ruthenium-Phosphin-Komplex, auf einem Träger, wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumaluminiumoxid, Zeolith, Diatomeenerde oder Oxid oder gemischtes Oxid von Elementen (z. B. Titanoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxid).

Als Rutheniumverbindung auf einem Träger werden zum Beispiel ein Salz von Ruthensäure, Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Rutheniumbromid, Ruthenium-organischer Amin-Komplex, Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex, Ruthenium-organische Säure-Salz und Ruthenium-Nitrosyl-Komplex vorzugsweise verwendet und Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex, Rutheniumessigsäuresalz stärker bevorzugt verwendet und Ruthenium-Ammin-Komplex-Chlorid und Ruthenium-Nitrosyl-Komplex stärker bevorzugt verwendet. Als Träger werden Siliciumdioxid und Titanoxid vorzugsweise verwendet.

Das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger beträgt 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%.

Als Herstellungsverfahren kann zum Beispiel ein Verfahren des Calcinierens eines Katalysators, erhalten durch Aufbringen der vorstehenden Rutheniumverbindung auf einen Träger in einem Sauerstoff enthaltenden Gas verwendet werden. Als Sauerstoff enthaltendes Gas wird normalerweise Luft verwendet. Die Brenntemperatur beträgt vorzugsweise nicht weniger als 280°C, stärker bevorzugt 280 bis 500°C. Wenn die Brenntemperatur zu gering ist, verbleibt die Rutheniumverbindung ohne daß sie ausreichend oxidiert und zersetzt wird, was unzureichende katalytische Aktivität ergibt. Außerdem wird die Rutheniumverbindung manchmal während der Reaktion zur Herstellung von Chlor verflüchtigt. Andererseits tritt, wenn die Brenntemperatur zu hoch ist, eine Zusammenballung von Rutheniumoxidteilchen auf und die katalytische Aktivität wird manchmal vermindert.

Die auf dem Träger nach dem Calcinieren aufgebrauchte Rutheniumverbindung wird in einen Rutheniumoxidkatalysator umgewandelt. Die Brenndauer beträgt normalerweise 30 Minuten bis 5 Stunden. Es kann durch Röntgenstreuung und Analyse mit XPS (photoelektronische Röntgenspektroskopie) untersucht werden.

Ein dritter Bestandteil, der zu Rutheniumchlorid und der Rutheniumverbindung verschieden ist, kann zugegeben werden, und Beispiele des dritten Bestandteils schließen eine Palladiumverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Vanadiumverbindung, Nickelverbindung, Alkalimetallverbindung, Seltenerdverbindung, Manganverbindung und Erdalkalimetallverbindung ein. Die Menge des zuzugebenden dritten Bestandteils beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, im Verhältnis zum Träger.

Der Katalysator (d) bei der vorliegenden Erfindung kann durch Calcinieren von Rutheniumchlorid auf einem Träger bei einer Temperatur von nicht weniger als 280°C erhalten werden.

Beispiele des Trägers schließen Oxide und Mischoxide, wie Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid ein. Bevorzugte Träger sind Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Siliciumdioxid, und stärker bevorzugte Träger sind Titanoxid und Zirkoniumoxid.

Das erfindungsgemäße Rutheniumchlorid auf einem Träger kann durch Aufbringen auf einen Träger, der vorher zu einer der Anwendung des Katalysators entsprechenden Form geformt wurde, hergestellt werden. Ein Herstellungsverfahren des Katalysators ist einfach, und daher weist es den Vorteil auf, daß ein geformter Katalysator billig hergestellt werden kann.

Das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

Wenn die Menge an Ruthenium zu gering ist, ist die Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn die Menge an Ruthenium zu hoch ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch.

Als Verfahren der Herstellung des Rutheniumchloridkatalysators auf dem Träger ist zum Beispiel ein Verfahren des Imprägnierens des vorstehend beschriebenen Trägers (z. B. Titanoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid, Titanmischoxid, Zirkoniummischoxid, Aluminiummischoxid und Siliciummischoxid) mit einer wäßrigen Lösung von Rutheniumchlorid oder einer Salzsäurelösung von Rutheniumchlorid, gefolgt von Trocknen an Stickstoff oder Luft, um das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen, bekannt. Ein im Handel erhältlicher Träger kann ebenfalls als Träger verwendet werden. Als Träger kann ein pulverisierter und auch ein geformter Träger verwendet werden.

Beispiele der Brennatmosphäre schließen verschiedene Atmosphären, vorzugsweise ein Sauerstoff enthaltendes Gas, z. B. Luft, ein. Die Brenntemperatur beträgt nicht weniger als 280°C, vorzugsweise 280 bis 500°C, stärker bevorzugt 300 bis 450°C. Wenn die Brenntemperatur zu gering ist, wird die katalytische Aktivität unzureichend und die Rutheniumverbindung wird manchmal während der Reaktion zur Herstellung von Chlor verflüchtigt. Andererseits wird, wenn die Brenntemperatur zu hoch ist, die katalytische Aktivität manchmal vermindert. Die Brenndauer beträgt normalerweise 30 Minuten bis 5 Stunden.

Da ein Verfahren des Calcinierens nach der Zugabe einer anderen Verbindung als der Rutheniumverbindung zusätzlich zur Rutheniumverbindung die Katalysatoraktivität erhöhen kann, wird es als bevorzugtes Herstellungsverfahren verwendet. Als zuzugebende Verbindung sind zum Beispiel Alkalimetallsalze, wie Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumnitrat und Cäsiumnitrat bevorzugt. Durch Calcinieren in Gegenwart des Alkalime-

tallsalzes kann Rutheniumoxid oxidiert und zersetzt werden, wobei feinere Rutheniumoxidteilchen gebildet werden und ein Katalysator mit hoher Aktivität erhalten werden kann, und daher ist das bevorzugt. Bestimmte Beispiele des Verfahrens des Calcinerens in Gegenwart des Alkalimetalls schließen ein Verfahren des Imprägnierens eines Trägers, auf den Rutheniumchlorid aufgebracht wurde, mit einer wäßrigen Lösung des Alkalimetallsalzes, gefolgt von Trocknen an Sauerstoff oder Luft und weiter Calcineren an Luft ein.

Die verwendete Menge des Alkalimetallsalzes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 im Molverhältnis zu Ruthenium. Wenn die Menge des Alkalimetalls zu gering ist, ist die Wirkung der Verbesserung der katalytischen Aktivität manchmal vermindert. Andererseits wird, wenn die Menge des Alkalimetallsalzes zu groß ist, der Preis des Katalysators manchmal hoch. Das zugegebene Alkalimetallsalz wird normalerweise durch Waschen mit Wasser entfernt, aber das Alkalimetall kann verbleiben, sofern die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt ist.

Ein dritter Bestandteil, der zu Rutheniumchlorid und der Rutheniumverbindung verschieden ist, kann zugegeben werden. Beispiele des dritten Bestandteils schließen eine Palladiumverbindung, Kupferverbindung, Chromverbindung, Vanadiumverbindung, Nickelverbindung, Seltenerdverbindung und Manganverbindung ein. Die Menge des zugegebenen dritten Bestandteils beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, im Verhältnis zum Träger.

Die vorliegende Erfindung offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, umfassend die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff durch Gasphasenfließreaktion unter Verwendung des vorstehenden Katalysators.

Bei der Verwendung des Katalysators in einem Festbett wird, da die Reaktion normalerweise durch Füllen einer großformatigen Industrievorrichtung mit dem Katalysator durchgeführt wird, der Katalysator vorzugsweise geformt. Der vorstehende Katalysator kann auch in einem Fließbett verwendet werden. Der erfindungsgemäße Katalysator kann in einem Reaktor, wie einem Festbettreaktor, Fließreaktor und Reaktor vom Kesseltyp, verwendet werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Verwendung des vorstehenden Katalysators hergestellt. Bei der Herstellung von Chlor schließen Beispiele des Reaktorsystems ein Strömungssystem, wie Festbett und Fließbett, ein. Es kann vorzugsweise eine Gasphasenreaktion, wie ein Festbettgasphasen-Strömungssystem und Fließbettgasphasen-Strömungssystem, verwendet werden. Das Festbettssystem weist den Vorteil auf, daß die Trennung zwischen einem Reaktionsgas und einem Katalysator nicht erforderlich ist und daß hohes Umwandlungsverhältnis erreicht werden kann, da ein Kontakt zwischen dem Ausgangssubstanzgas und dem Katalysator ausreichend erhalten werden kann. Das Fließbettssystem weist den Vorteil auf, daß die Temperaturverteilungsbreite im Reaktor vermindert werden kann, da die Wärme im Reaktor ausreichend abgeführt werden kann.

Wenn die Reaktionstemperatur hoch ist, wird das Ruthenium in hoher Oxidationsstufe manchmal verflüchtigt, und daher wird die Reaktion vorzugsweise bei geringer Temperatur, stärker bevorzugt 100 bis 500°C, am stärksten bevorzugt 200 bis 380°C, durchgeführt. Ebenfalls beträgt der Reaktionsdruck vorzugsweise etwa Atmosphärendruck bis 50 Atm. Als Sauerstoffausgangssubstanz kann Luft wie sie ist oder reiner Sauerstoff verwendet werden. Da andere Bestandteile gleichzeitig entnommen werden, wenn ein inhärentes Stickstoffgas aus der Apparatur entnommen wird, wird reiner Sauerstoff, der kein inhärentes Gas enthält, bevorzugt. Eine theoretische Molmenge an Sauerstoff für Chlorwasserstoff beträgt 1/4 mol, aber Sauerstoff wird vorzugsweise in einer 0,1 bis 10fachen Menge der theoretischen Menge zugeführt. Im Fall des Festbettgasphasen-Strömungssystems beträgt die Menge des verwendeten Katalysators vorzugsweise etwa 10 bis 20000 Std.<sup>-1</sup>, wenn die Menge durch das Verhältnis GHSV (gas hour space velocity, Gasphasenraumgeschwindigkeit) zur Zufuhrate von Chlorwasserstoff als Ausgangssubstanz unter Atmosphärendruck wiedergegeben wird.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter im einzelnen, sind aber nicht als Einschränkung des Bereichs davon aufzufassen.

#### Beispiel 1

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (1,41 g) in Wasser (3,2 g) gelöst, gefolgt von Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die entstandene wäßrige Lösung wurde auf einen Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (5,0 g) getropft, der durch Einstellen einer Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft bei 500°C für 1 Stunde erhalten wurde, um ihn zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde innerhalb etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur bis 100°C unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann innerhalb 50 Minuten von 100 auf 250°C unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) erhitzt und bei der gleichen Temperatur 3 Stunden getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (10,5 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchloridkatalysator auf Titanoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des entstandenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3 / (\text{RuCl}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 9,3 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,5 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr

(Innendurchmesser: 12 mm) eingebracht. Ein Chlorwasserstoffgas (190 ml/min) und ein Sauerstoffgas (200 ml/min) wurden jeweils unter Atmosphärendruck zugeführt (umgewandelt auf die Basis von 0°C, 1 Atm.). Das Quarzreaktionsrohr wurde mit einem elektrischen Ofen erhitzt, um die Innentemperatur (Vorwärmeeinrichtung) auf 300°C einzustellen. 1,7 Stunden nach Beginn der Reaktion wurde eine Probe des Gases am Reaktionsauslaß unter Durchleiten durch eine wäßrige 30%ige Kaliumiodidlösung entnommen und dann die Menge des gebildeten Chlors und die Menge des nicht reagierten Chlorwasserstoffs jeweils durch iodometrische Titrations- und Neutralisationstitrationsverfahren bestimmt.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators, bestimmt mit folgender Gleichung, betrug  $2,97 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator.

Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators (mol/min·g-Katalysator) = Menge an am Auslaß gebildeten Chlor (mol/min)/Gewicht des Katalysators (g) Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru, bestimmt mit folgender Gleichung betrug  $65,6 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru (mol/min·g-Ru) = Menge an am Auslaß gebildeten Chlor (mol/min)/Gewicht an Ru (g).

#### Beispiel 2

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (1,41 g) in Wasser (2,8 g) gelöst, gefolgt von Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die entstandene wäßrige Lösung wurde auf einen Zirkoniumoxidträger (E26H6, hergestellt von Nikki Chemical Co., Ltd.) (10,0 g) getropft, der durch Einstellen einer Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft bei 500°C für 1 Stunde erhalten wurde, bis die Poren des Zirkoniumoxidträgers fast mit der wäßrigen Lösung gefüllt waren, gefolgt von Trocknen unter Vakuum für 1 Stunde bei 40°C. Die Gesamtmenge der wäßrigen Lösung wurde tropfenweise zugegeben, indem man sie wieder zugab, um den Träger zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid aufzutragen, wobei ein schwarzbrauner Feststoff erhalten wurde. Der erhaltene schwarzbraune Feststoff wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und 2 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, und dann innerhalb 50 Minuten unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von 100 auf 250°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (10,5 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchloridkatalysator auf Zirkoniumoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des entstandenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3/(\text{RuCl}_3 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 9,3 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 4,5 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Zirkoniumoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Reaktion durchgeführt. 1,6 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $1,11 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $24,5 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

#### Beispiel 3

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,69 g) in Wasser (3,6 g) gelöst, gefolgt von Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die entstandene wäßrige Lösung wurde auf einen Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (9,5 g) getropft, der durch Einstellen einer Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft bei 500°C für 1 Stunde erhalten wurde, um ihn zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und 2 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet und dann innerhalb 50 Minuten unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von 100 auf 250°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (9,6 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchloridkatalysator auf Titanoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des entstandenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3/(\text{RuCl}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5,0 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2,4 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer



daß Chlorwasserstoffgas (187 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,4 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $279 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $114,1 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

#### Beispiel 4

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,28 g) in Wasser (4,1 g) gelöst, gefolgt von Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die entstandene wäßrige Lösung wurde auf einen Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (9,8 g) getropft, der durch Einstellen einer Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft bei 500°C für 1 Stunde erhalten wurde, um ihn zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und 2 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet und dann innerhalb 1 Stunde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von 100 auf 250°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (9,8 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchloridkatalysator auf Titanoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des entstandenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3/(\text{RuCl}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2,0 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1,0 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (187 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,2 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,29 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $232 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

#### Beispiel 5

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (2,10 g) in Wasser (3,7 g) gelöst, gefolgt von Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Dann wurde Wasser (7,5 g) in einen eisgekühlten Kolben gegeben und im Handel erhältliches Titantetrachlorid (0,044 g) unter ausreichendem Rühren zugetropft, um eine wäßrige Titantetrachloridlösung herzustellen, die zur vorstehend hergestellten wäßrigen Rutheniumchloridlösung getropft wurde, gefolgt von ausreichendem Rühren, um eine wäßrige gemischte Lösung von Titantetrachlorid und Rutheniumchlorid zu erhalten. Die entstandene wäßrige Lösung wurde zu Titanoxidpulver (SSP-20, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (15,0 g), erhalten durch Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, getropft, um es zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde 1 Stunde bei 60°C getrocknet, um einen grünen Feststoff zu erhalten. Der erhaltene Feststoff wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 1 Stunde von Raumtemperatur auf 200°C erhitzt und 2 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzes Pulver (10,5 g) erhalten wurde. Das erhaltene Pulver wurde granuliert, um Titanchlorid-Rutheniumchlorid auf einem Titanoxidträger mit 12 bis 18,5 mesh zu erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3/(\text{RuCl}_3 + \text{TiCl}_4 + \text{TiO}_2) \times 100 = 9,2 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 + \text{TiCl}_4 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,5 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Titanchlorid-Rutheniumchlorid-Katalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Reaktion durchgeführt. 1,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $3,6 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $80,2 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

#### Beispiel 6

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Dodecarbonyltriruthenium ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) (1,05 g) in Tetrahydrofuran (THF) (190 ml) gelöst. Dann wurde eine Substanz (10 g), hergestellt durch Mahlen von im Handel erhältlichem Titanoxid (CS300, hergestellt von Sakai Chemical

Industry Co., Ltd.) in einen Glaskolben eingebracht und eine THF-Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium in einer solchen Menge zugegeben, daß das Titanoxid naß wurde, gefolgt von Trocknen in einem Rotationsverdampfer bei 60°C. Das Verfahren wurde wiederholt und die Gesamtmenge an Dodecacarbonyltriruthenium auf Titanoxid aufgetragen, um ein Katalysatorpulver auf Träger (11,0 g) zu erhalten. Das entstandene Pulver wurde granuliert, wobei ein Dodecacarbonyltrirutheniumkatalysator auf Titanoxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumcarbonyl war wie folgt:

$$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 9,5 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 5,0 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Dodecacarbonyltrirutheniumkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $1,14 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $22,9 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

#### Beispiel 7

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältlichliches Dodecacarbonyltriruthenium ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) (0,32 g) in Tetrahydrofuran (THF) (119 ml) gelöst. Dann wurde eine Substanz (6 g), hergestellt durch Mahlen von im Handel erhältlichlichem Titanoxid (CS300, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) in einen Glaskolben eingebracht und eine THF-Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium in einer solchen Menge zugegeben, daß das Titanoxid naß wurde, gefolgt von Trocknen in einem Rotationsverdampfer bei 60°C. Da die THF-Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium manchmal die Farbe ändert, wenn man sie an Luft stehenläßt, wurde sie zur Herstellung eines Katalysators mit Abschirmlicht verwendet. Das Verfahren wurde wiederholt und die Gesamtmenge an Dodecacarbonyltriruthenium auf Titanoxid aufgetragen, um ein Katalysatorpulver auf Träger (5,89 g) zu erhalten. Das entstandene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumcarbonylkatalysator auf Titanoxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Dodecacarbonyltriruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 5,0 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 2,5 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Dodecacarbonyltrirutheniumkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (187 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden und die Innentemperatur auf 301°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,0 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,41 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $96,2 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

#### Beispiel 8

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältlichliches Dodecacarbonyltriruthenium ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) (0,2 g) in Tetrahydrofuran (THF) (74 ml) gelöst. Dann wurde eine Substanz (9,8 g), hergestellt durch Mahlen von im Handel erhältlichlichem Titanoxid (CS300, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) in einen Glaskolben eingebracht und eine THF-Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium in einer solchen Menge zugegeben, daß das Titanoxid naß wurde, gefolgt von Trocknen in einem Rotationsverdampfer bei 60°C. Da die THF-Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium manchmal die Farbe ändert, wenn man sie an Luft stehenläßt, wurde sie zur Herstellung eines Katalysators mit Abschirmlicht verwendet. Das Verfahren wurde wiederholt und die Gesamtmenge an Dodecacarbonyltriruthenium auf Titanoxid aufgetragen, um ein Katalysatorpulver auf Träger (9,2 g) zu erhalten. Das entstandene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumcarbonylkatalysator auf Titanoxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumcarbonyl war wie folgt:

$$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 2,0 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 1,0 \text{ Gew.-%}$$



Der so erhaltene Dodecacarbonyltrirutheniumkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (187 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,0 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $1,61 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $161 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

#### Beispiel 9

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (10,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, in einen Glasbehälter eingebracht und ein- im Handel erhältliche Trinitranitrosylrutheniumlösung ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , enthält 5 Gew.-% Ru) in einer solchen Menge zugegeben, daß das Titanoxid naß wurde, gefolgt von Trocknen auf einem Ölbad bei 60°C unter einem Luftstrom. Das Verfahren wurde wiederholt, um den Träger zu imprägnieren und die Trinitranitrosylrutheniumlösung ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , enthält 5 Gew.-% Ru) auf den Träger aufzubringen (10,0 g). Die auf den Träger aufgebrauchte Substanz wurde innerhalb etwa 1,5 Stunden unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann innerhalb etwa 1,5 Stunden unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von Raumtemperatur auf 250°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 3 Stunden getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (10,6 g) erhalten wurde. Ein Trinitranitrosylrutheniumkatalysator auf Titanoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Trinitranitrosylrutheniumcarbonyl war wie folgt:

$$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 / (\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 13,6 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru} / (\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,32 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Trinitranitrosylrutheniumkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $1,02 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $23,6 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

#### Beispiel 10

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches  $\mu_3$ -Oxo-hexa- $\mu$ -acetatichlortriruthenium-(1+)-acetat-hydrat  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1,3 g) in hochreinem Wasser (3,6 g) gelöst. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (10 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und das  $\mu_3$ -Oxo-hexa- $\mu$ -acetatichlortriruthenium-(1+)-acetat auf den Träger aufzubringen. Die auf den Träger aufgebrauchte Substanz wurde für 1 Stunde auf einem Ölbad bei 60°C getrocknet und dann unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 60°C erhitzt und 4 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (10,9 g) erhalten wurde. Der  $\mu_3$ -Oxo-hexa- $\mu$ -acetatichlortriruthenium-(1+)-acetat-Katalysator wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an  $\mu_3$ -Oxo-hexa- $\mu$ -acetatichlortriruthenium-(1+)-acetat war wie folgt:

$$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3 / ([\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 9,3 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru} / ([\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,6 \text{ Gew.-%}$$

Das so erhaltene  $\mu_3$ -Oxo-hexa- $\mu$ -acetatichlortriruthenium-(1+)-acetat auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß es nicht mit Titanoxid verdünnt wurde. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $3,30 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $71,6 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

## Beispiel 11

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Zuerst wurde der Ionenaustausch eines Trägersiliciumdioxids durchgeführt. Im Handel erhältliches Aerosil-Siliciumdioxid (Aerosil-300, hergestellt von Nippon Aerosil Co.) (20 g) wurde in einen Glaskolben und dann Wasser eingebracht, gefolgt von Erhitzen unter Rückfluß für 1 Stunde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde wäßriges Ammoniak (25 Gew.-%, 5,4 g) in den Kolben eingebracht und die gemischte Lösung 4 Tage stehengelassen. Dann wurde das Aerosilsiliciumdioxid filtriert, ausreichend mit Wasser gewaschen und ausreichend bei Raumtemperatur getrocknet, wobei ein Siliciumdioxidträger des  $\text{NH}_4^+$ -Typs (15,1 g) erhalten wurde.

Dieser Siliciumdioxidträger (6 g) und Wasser (6,15 g) wurden in einen Glaskolben eingebracht und eine durch Lösen von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (0,92 g) in Wasser (297 ml) hergestellte Lösung langsam unter Rühren unter Erhitzen in einem Ölbad auf 60°C zugetropft, gefolgt von 2 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur. Nach vollständigem Rühren wurde die Reaktionslösung zur Trockne unter Erhitzen in einem Rotationsverdampfer auf 60°C eingedampft, wobei ein schwachgelbes Pulver (5,68 g) erhalten wurde. Dieses Pulver wurde in einem Luftstrom 3 Stunden bei 456°C gebrannt, wobei ein schwarzes Pulver erhalten wurde. Das entstandene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Siliciumdioxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Siliciumdioxidträger (1,21 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß er mit einem Titanoxidträger (5 g) gemischt wurde, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, um den Katalysator zu verdünnen. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (200 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeletet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,23 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Katalysator}$ .

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $47,5 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ .

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

## Beispiel 12

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Titanoxidpulver (SSP-20, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (10 g) in einen Glaskolben eingebracht und eine Lösung, hergestellt durch Lösen von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (1,36 g) in Wasser (35,6 g) dann zugegeben, gefolgt von der Zugabe von wäßrigem Ammoniak (25 Gew.-%, 10 ml) und weiter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre. Nach vollständigem Rühren wurde die gemischte Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurde die Lösung in einem Rotationsverdampfer unter Erhitzen auf 60°C zur Trockne eingedampft, wobei ein schwachgelbes Pulver (10,7 g) erhalten wurde. Das Pulver wurde in einem Luftstrom innerhalb 4,5 Stunden auf 355°C erhitzt, bei der gleichen Temperatur 3 Stunden gebrannt und 2 Stunden bei 390°C gebrannt, wobei ein schwarzes Pulver (9,56 g) erhalten wurde. Das erhaltene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß er mit einem Titanoxidträger (5 g) gemischt wurde, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, um den Katalysator zu verdünnen. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (200 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeletet wurden und die Innentemperatur während der Reaktion auf 299°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,5 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $1,62 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Katalysator}$ .

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $34,5 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ .

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

## Beispiel 13

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Zuerst wurde der Ionenaustausch eines Trägersi-

Siliciumdioxids durchgeführt. Im Handel erhältliches Aerosil-Siliciumdioxid (Aerosil-300, hergestellt von Nippon Aerosil Co.) (30 g) wurde in einen Glaskolben und dann Wasser (450 ml) eingebracht, gefolgt von Erhitzen unter Rückfluß für 1 Stunde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde wäßriges Ammoniak (25 Gew.-%, 8,1 g) in den Kolben eingebracht und die gemischte Lösung 2 Tage stehengelassen. Dann wurde das Aerosilsiliciumdioxid 5  
filtriert, ausreichend mit Wasser gewaschen und ausreichend an Luft bei 60°C getrocknet, wobei ein Siliciumdioxidträger des  $\text{NH}_4^+$ -Typs (27,0 g) erhalten wurde.

Dieser Siliciumdioxidträger (6 g) und Wasser (20,1 g) wurden in einen Glaskolben eingebracht und eine durch Lösen von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (0,095 g) in Wasser (30 ml) hergestellte Lösung langsam unter Rühren unter Erhitzen in einem Ölbad auf 60°C zugetropft, gefolgt von 2 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur. Nach vollständi- 10  
gem Rühren wurde die Reaktionslösung zur Trockene unter Erhitzen in einem Rotationsverdampfer auf 60°C eingedampft, wobei ein schwachgelbes Pulver erhalten wurde. Dieses Pulver wurde in einem Luftstrom 3 Stunden bei 456°C gebrannt, wobei ein graues Pulver (5,47 g) erhalten wurde. Das entstandene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Siliciumdioxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 0,65 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 0,5 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (187 ml/min) und Sauerstoffgas (184 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die 25  
Reaktion durchgeführt. 2,0 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $0,54 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $108 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil am Reaktions- 30  
auslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 14

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Zuerst wurde der Ionenaustausch eines Trägersiliciumdioxids durchgeführt. Im Handel erhältliches Aerosil-Siliciumdioxid (Aerosil-300, hergestellt von Nippon Aerosil Co.) (10 g) wurde in einen Glaskolben und dann Wasser (450 ml) eingebracht, gefolgt von Erhitzen unter 35  
Rückfluß für 1 Stunde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde wäßriges Ammoniak (25 Gew.-%, 8,1 g) in den Kolben eingebracht und die gemischte Lösung 2 Tage stehengelassen. Dann wurde das Aerosilsiliciumdioxid filtriert, ausreichend mit Wasser gewaschen und ausreichend an Luft bei 60°C getrocknet, wobei ein Siliciumdioxidträger des  $\text{NH}_4^+$ -Typs (27,0 g) erhalten wurde.

Dieser Siliciumdioxidträger (6 g) und Wasser (20,1 g) wurden in einen Glaskolben eingebracht und eine durch 40  
Lösen von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (0,19 g) in Wasser (59 ml) hergestellte Lösung langsam unter Rühren unter Erhitzen in einem Ölbad auf 60°C zugetropft, gefolgt von 2 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur. Nach vollständi- gem Rühren wurde die Reaktionslösung zur Trockene unter Erhitzen in einem Rotationsverdampfer auf 60°C eingedampft, wobei ein schwachgelbes Pulver erhalten wurde. Dieses Pulver wurde in einem Luftstrom 3 Stunden bei 456°C gebrannt, wobei ein blaugraues Pulver (5,53 g) erhalten wurde. Das entstandene Pulver wurde 45  
granuliert, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Siliciumdioxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 1,3 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 0,99 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, 55  
außer daß Chlorwasserstoffgas (187 ml/min) und Sauerstoffgas (202 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,0 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $0,81 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $82,0 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru. 60

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil am Reaktions- auslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 15

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Zuerst wurde der Ionenaustausch eines Trägersiliciumdioxids durchgeführt. Im Handel erhältliches Aerosil-Siliciumdioxid (Aerosil-300, hergestellt von Nippon Aerosil Co.) (10 g) wurde in einen Glaskolben und dann Wasser (200 ml) eingebracht, gefolgt von Erhitzen unter 65

Rückfluß für 1 Stunde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden wäßriges Ammoniak (25 Gew.-%, 10,8 g) und Wasser (400 ml) in den Kolben eingebracht und die gemischte Lösung 2 Tage stehengelassen. Dann wurde das Aerosilsiliciumdioxid filtriert, ausreichend mit Wasser gewaschen und ausreichend an Luft bei 60°C getrocknet, wobei ein Siliciumdioxidträger des  $\text{NH}_4$ -Typs (8,4 g) erhalten wurde.

- 5 Dieser Siliciumdioxidträger (6 g) und Wasser (20 g) wurden in einen Glaskolben eingebracht und eine durch Lösen von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (1,8 g) in Wasser (564 ml) hergestellte Lösung langsam unter Rühren unter Erhitzen in einem Ölbad auf 60°C zuge tropft, gefolgt von 2 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur. Nach vollständigem Rühren wurde die Reaktionslösung zur Trockne unter Erhitzen in einem Rotationsverdampfer auf 60°C eingedampft, wobei ein schwachgelbes Pulver erhalten wurde. Dieses Pulver wurde in einem Luftstrom 3 Stunden bei 456°C gebrannt, wobei ein schwarzes Pulver (6,3 g) erhalten wurde. Das entstandene Pulver wurde

10 granuliert, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 11,2 \text{ Gew.-%}$$

- 15 Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 8,5 \text{ Gew.-%}$$

- 20 Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Reaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß er mit einem Titanoxidträger (5 g) gemischt wurde, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, um den Katalysator zu verdünnen. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,41 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $28,5 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

- 30 **Beispiel 16**

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (10,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, in einen Glasbehälter eingebracht und eine im Handel erhältliche Trinitranitrosylrutheniumlösung ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , enthält 5 Gew.-% Ru) in einer solchen Menge zugegeben, daß das Titanoxid naß wurde, gefolgt von Trocknen in einem Ölbad bei 60°C unter einem Luftstrom. Das Verfahren wurde wiederholt, um den Träger zu imprägnieren und die Trinitranitrosylrutheniumlösung ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , enthält 5 Gew.-% Ru) (10,0 g) auf den Träger aufzubringen. Die auf den Träger aufgebrachte Substanz wurde 2 Stunden an der Luft auf 60°C erhitzt und dann durch Erhitzen unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von Raumtemperatur auf 350°C innerhalb etwa 2 Stunden und Halten bei der gleichen Temperatur für 3 Stunden oxidiert, wobei ein blauschwarzer Feststoff (9,3 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxidkatalysator auf Titanoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Trinitranitrosylrutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.-%}$$

- 55 Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß er mit einem Titanoxidträger (5 g) gemischt wurde, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, um den Katalysator zu verdünnen. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,39 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $51,0 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

- 60 Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 17

- 65 Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde eine im Handel erhältliche Trinitranitrosylrutheniumlösung ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , enthält 5 Gew.-% Ru) (2 g) in Wasser (2 g) gelöst, wobei eine Trinitranitrosylrutheniumlösung (4 g) erhalten wurde. Dann wurde ein Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (10 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, in einen Glasbehälter eingebracht und mit der Gesamtmenge Trinitra-

nitrosylrutheniumlösung (4 g) getränkt, gefolgt von Trocknen unter einem Luftstrom in einem Ölbad bei 60°C, um den Träger zu imprägnieren und die Gesamtmenge an Trinitranitrosylruthenium auf den Träger aufzubringen. Das auf den Träger aufgebrachte wurde 2 Stunden an Luft auf 60°C erhitzt und dann durch Erhitzen unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) von Raumtemperatur bis 350°C innerhalb 1,5 Stunden und Halten bei der gleichen Temperatur für 3 Stunden oxidiert, wobei ein blaugrauer Feststoff (10,0 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen blaugrauen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1,3 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1,0 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $0,67 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $67,4 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 18

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Gehalt an Ruthenium: 35,5%) (0,89 g) in Wasser (3,2 g) gelöst. Nach ausreichendem Rühren der wäßrigen Lösung wurde ein Zirkoniumoxidpulver (erhalten durch Mahlen einer Zirkoniumoxidtablette, hergestellt von Nikki Chemical Co., Ltd.) (6,0 g) zugetropft, um den Träger zu imprägnieren und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Das auf den Träger aufgebrachte wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet, wobei ein schwarzes Pulver (6,9 g) erhalten wurde. Das Pulver wurde innerhalb 3,5 Stunden an Luft von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei ein schwarzes Pulver (6,4 g) erhalten wurde. Das erhaltene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Zirkoniumoxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 6,5 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 4,9 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Zirkoniumoxidträger (2,75 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß er mit einem Titanoxidträger (5 g) gemischt wurde, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, um den Katalysator zu verdünnen. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $4,04 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $82,4 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 19

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) in Wasser (4,0 g) gelöst, gefolgt von ausreichendem Rühren, um eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zu erhalten. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Kieselgelträger (CARIAC G-10, hergestellt von Fuji Silysia Co., Ltd.) (5,0 g) erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Das auf den Träger aufgebrachte wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und 2 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet und dann unter einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 2 Stunden von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,4 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Siliciumdioxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,04 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $43,5 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 20

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) in Wasser (4,0 g) gelöst, gefolgt von ausreichendem Rühren, um eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zu erhalten. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Kieselgelträger (CARIACT G-10, hergestellt von Fuji Silysia Co., Ltd.) (5,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Die auf den Träger aufgebrachte Substanz wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und 2 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, und dann unter einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 1 Stunde und 30 Minuten von Raumtemperatur auf 300°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,3 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,2 Gew.%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.%.  
 Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,4 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $1,9 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $41,2 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 21

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) in Wasser (4,0 g) gelöst, gefolgt von ausreichendem Rühren, um eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zu erhalten. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Kieselgelträger (CARIACT G-10, hergestellt von Fuji Silysia Co., Ltd.) (5,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Die auf den Träger aufgebrachte Substanz wurde 4 Stunden auf 60°C erhitzt, um einen schwarzbraunen Feststoff zu erhalten. Der erhaltene schwarzbraune Feststoff wurde unter einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 2 Stunden und 30 Minuten von Raumtemperatur auf 450°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,3 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid betrug 6,2 Gew.%. Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.%.  
 Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,0 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $41,8 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 22

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) in Wasser (3,0 g) gelöst, gefolgt von ausreichendem Rühren, um eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zu erhalten. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Aluminiumoxidträger (NKHD, hergestellt von Sumitomo Aluminum Co., Ltd.) (5,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren



und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Die auf den Träger aufgebrachte Substanz wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet, um einen schwarzbraunen Feststoff zu erhalten. Der erhaltene schwarzbraune Feststoff wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann unter einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 2 Stunden und 30 Minuten von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,2 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxidkatalysator auf Aluminiumoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Aluminiumoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (200 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $1,55 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $33,0 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 23

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältlich Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,7 g) in Wasser (1,4 g) gelöst, gefolgt von Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Zirkoniumoxidträger (E26H6, hergestellt von Nikki Chemical Co., Ltd.) (10,0 g), der durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen für 1 Stunde an Luft bei 500°C erhalten wurde, getropft, bis die Poren des Zirkoniumoxidträgers fast mit der wäßrigen Lösung gefüllt waren, gefolgt von Trocknen unter Vakuum für 1 Stunde bei 40°C. Die Gesamtmenge der wäßrigen Lösung wurde durch erneut es Zugabe zugetropft, um den Träger zu imprägnieren und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen, wobei ein schwarzbrauner Feststoff erhalten wurde. Der erhaltene schwarzbraune Feststoff wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann unter einem Luftstrom (10 ml/min) während 2 Stunden von 100 bis 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,2 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumoxidkatalysator auf Zirkoniumoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Zirkoniumoxidträger wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,5 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $4,0 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator. Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $85 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 24

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältlich Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) in Wasser (1,4 g) gelöst, gefolgt von Rühren, um eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zu erhalten. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (5,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Die auf den Träger aufgebrachte Substanz wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann unter einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 2 Stunden von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und 3 Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,2 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchlorid auf Titanoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.}\%$$

5 Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxidträger wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (200 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $2,37 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator. Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $50,4 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

15 Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 25

20 Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältlich Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (0,84 g) in Wasser (2,2 g) gelöst, gefolgt von Rühren, um eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zu erhalten. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Titanoxidträger (CS-300S, hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) (6,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen an Luft für 1 Stunde bei 350°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde für 1 Stunde an Luft bei 60°C getrocknet, wobei ein schwarzes Pulver erhalten wurde. Zu diesem Pulver wurde eine wäßrige Lösung (etwa 2,5 g), hergestellt durch Lösen von im Handel erhältlichem Cäsiumnitrat (2,1 g), getropft, bis die Poren des Pulvers fast gesättigt waren, gefolgt von 0,5 Stunden Trocknen an Luft bei 60°C. Die Gesamtmenge der wäßrigen Lösung wurde durch fünfmaliges Wiederholen dieses Verfahrens zugetropft, um den Träger zu imprägnieren und das Cäsiumnitrat (2,1 g) auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet und dann innerhalb 3 Stunden an Luft von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 3 Stunden gebrannt, wobei ein Pulver (7,94 g) erhalten wurde. Das entstandene Pulver wurde dreimal mit Wasser (0,5 l) unter Verwendung eines Glasfilters gewaschen und dann 4 Stunden an Luft bei 60°C getrocknet, wobei ein grünschwarzes Pulver (5,88 g) erhalten wurde. Das erhaltene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde. Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid betrug 6,2 Gew.-% und der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium betrug 4,7 Gew.-%.

Der so erhaltene Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxidträger (2,5 g) wurde in ein Reaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß er mit einem Titanoxidträger (5 g) gemischt wurde, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, um den Katalysator zu verdünnen. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß die Innentemperatur auf 299°C eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,3 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $4,58 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator. Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $97,4 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru.

45 Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß nicht festgestellt werden.

#### Vergleichsbeispiel 1

50 Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältlich Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) in Wasser (4,0 g) gelöst, gefolgt von ausreichendem Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Kieselgelträger (CARIACT G-10, hergestellt von Fuji Silysia Co., Ltd.) (5,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen für 1 Stunde an Luft bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet, wobei ein schwarzbrauner Feststoff erhalten wurde. Der erhaltene schwarzbraune Feststoff wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) während etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 120°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann unter einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 1,5 Stunden von Raumtemperatur auf 250°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 3 Stunden getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,4 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchloridkatalysator auf Siliciumdioxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3/(\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 9,3 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,5 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (202 ml/min) und Sauerstoffgas (213 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $0,49 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator. Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $10,8 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru. Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß festgestellt werden und eine Orangefärbung des erhaltenen Wassers wurde ebenfalls festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 2

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (0,84 g) in Wasser (6,0 g) gelöst, gefolgt von ausreichendem Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Kieselgelträger (CARIACT G-10, hergestellt von Fuji Silysia Co., Ltd.) (6,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen für 1 Stunde an Luft bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) während etwa 1 Stunde von Raumtemperatur auf 100°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann innerhalb etwa 1 Stunde von 100 auf 250°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 3 Stunden getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (6,48 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchloridkatalysator auf Siliciumdioxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3/(\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 9,4 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4,6 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (187 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2,6 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $0,17 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Katalysator. Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $3,8 \times 10^{-4}$  mol/min·g-Ru. Außerdem konnte eine Verflüchtigung der Rutheniumverbindung als Katalysatorbestandteil in Form einer braunen Verbindung am Reaktionsauslaß festgestellt werden.

#### Vergleichsbeispiel 3

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde ein im Handel erhältliches Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (0,70 g) in Wasser (3,0 g) gelöst, gefolgt von ausreichendem Rühren, wobei eine wäßrige Rutheniumchloridlösung erhalten wurde. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde zu einem Aluminiumoxidträger (NKHD-24, hergestellt von Sumitomo Aluminum Co., Ltd.) (5,0 g), erhalten durch Einstellen der Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh und Trocknen für 1 Stunde an Luft bei 500°C, getropft, um den Träger zu imprägnieren und das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzutragen. Die auf den Träger aufgetragene Substanz wurde 4 Stunden bei 60°C getrocknet, wobei ein schwarzbrauner Feststoff erhalten wurde. Der erhaltene schwarzbraune Feststoff wurde unter einem Stickstoffstrom (100 ml/min) während etwa 0,5 Stunden von Raumtemperatur auf 120°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 2 Stunden getrocknet und dann unter einem Luftstrom (100 ml/min) innerhalb etwa 1,5 Stunden von Raumtemperatur auf 250°C erhitzt und bei der gleichen Temperatur 3 Stunden getrocknet, wobei ein schwarzer Feststoff (5,2 g) erhalten wurde. Ein Rutheniumchloridkatalysator auf Aluminiumoxidträger wurde durch Einstellen der Teilchengröße des erhaltenen schwarzen Feststoffs auf 12 bis 18,5 mesh erhalten.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuCl}_3/(\text{RuCl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 9,3 \text{ Gew.}\%$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuCl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 4,5 \text{ Gew.}\%$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Aluminiumoxidträger (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (200 ml/min) und Sauerstoffgas (200 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Ge-

wichtseinheit des Katalysators  $0,45 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator. Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $10,0 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

## Vergleichsbeispiel 4

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde Chromnitrateneahydrat (60,3 g) in Wasser (600 ml) gelöst und die Lösung auf  $45^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Dann wurde 25 Gew.-%iges Ammoniakwasser (64,9 g) innerhalb 1,5 Stunden unter Rühren zugetropft, gefolgt von zusätzlichen 30 Minuten Rühren bei der gleichen Temperatur. Wasser (3,3 l) wurde zum gebildeten Niederschlag gegeben und nach Stehenlassen über Nacht, um eine Niederschlagsbildung zu bewirken, wurde der Überstand durch Dekantieren entfernt. Dann wurde Wasser (2,7 l) zugegeben, gefolgt von ausreichendem Rühren für 30 Minuten. Nachdem der Niederschlag durch fünfmaliges Wiederholen dieses Verfahrens gewaschen war, wurde der Überstand durch Dekantieren entfernt. Dann wurde 20 Gew.-%iges Siliciumdioxidsol (49 g) zugegeben und nach Rühren das Gemisch unter Verwendung eines Rotationsverdampfers bei  $60^{\circ}\text{C}$  zur Trockne eingedampft. Die entstandene Masse wurde 8 Stunden bei  $60^{\circ}\text{C}$  und dann 6 Stunden bei  $120^{\circ}\text{C}$  getrocknet, wobei ein grüner Feststoff erhalten wurde. Dieser Feststoff wurde in einem Stickstoffstrom 6 Stunden bei  $120^{\circ}\text{C}$  getrocknet und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein grüner Feststoff erhalten wurde. Dann wurde dieser Feststoff 3 Stunden bei  $600^{\circ}\text{C}$  an Luft gebrannt und dann granuliert, wobei ein  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ -Katalysator mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der so erhaltene  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ -Katalysator (2,5 g) wurde in ein Quarzreaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (192 ml/min) eingeleitet und die Innentemperatur auf  $301^{\circ}\text{C}$  eingestellt wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. 3,7 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $0,19 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator.

## Vergleichsbeispiel 5

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Genauer wurde im Handel erhältliches Tetraethylorthosilicat (41,9 g) in Ethanol (186 ml) gelöst und Titanetraäisopropoxid (56,8 g) unter Rühren bei Raumtemperatur in die Lösung gegossen. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 1 Stunde wurde eine Lösung, die durch ausreichendes Mischen einer wäßrigen Essigsäurelösung (0,01 mol/l), hergestellt durch Lösen von Essigsäure (0,14 g) in hochreinem Wasser (233 ml), mit Ethanol (93 ml) erhalten wird, zugetropft. Während die Lösung zugetropft wurde, wurde ein weißer Niederschlag gebildet. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Lösung 0,5 Stunden bei Raumtemperatur geführt, unter Rühren erhitzt und dann auf einem Ölbad für 1 Stunde bei  $102^{\circ}\text{C}$  unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur der Lösung betrug zu diesem Zeitpunkt  $80^{\circ}\text{C}$ . Die Lösung wurde luftgekühlt, mit einem Glasfilter filtriert, mit hochreinem Wasser (500 ml) gewaschen und wieder filtriert. Nachdem das Verfahren zweimal wiederholt worden war, wurde die entstandene Masse 1 Stunde an Luft bei  $60^{\circ}\text{C}$  getrocknet, während 1,5 Stunden von Raumtemperatur auf  $550^{\circ}\text{C}$  erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei ein weißer Feststoff (27,4 g) erhalten wurde. Der erhaltene Feststoff wurde pulverisiert, wobei ein Titanoxidsiliciumdioxidpulver erhalten wurde.

Das erhaltene Titanoxidsiliciumdioxidpulver (8,0 g) wurde mit einer Lösung, hergestellt durch Lösen eines im Handel erhältlichen Rutheniumchloridhydrats (Gehalt an Ru: 35,5%) in Wasser (8,2 g), getränkt, gefolgt von Trocknen an Luft für 1 Stunde bei  $60^{\circ}\text{C}$ , um das Rutheniumchlorid auf den Träger aufzubringen. Das auf den Träger aufgebrachte wurde unter einem gemischten Strom aus Wasserstoff (50 ml/min) und Stickstoff (100 ml/min) innerhalb etwa 1 Stunde und 30 Minuten von Raumtemperatur auf  $300^{\circ}\text{C}$  erhitzt, 1 Stunde bei der gleichen Temperatur reduziert und dann auf Raumtemperatur luftgekühlt, wobei schwarzes metallisches Ruthenium auf Titanoxid-Siliciumdioxidträger (8,4 g) erhalten wurde.

Dieses metallische Ruthenium auf Titanoxid-Siliciumdioxidträger (8,4 g) wurde an einer Luftatmosphäre innerhalb 3 Stunden und 20 Minuten von Raumtemperatur auf  $600^{\circ}\text{C}$  erhitzt und dann 3 Stunden bei der gleichen Temperatur gebrannt, wobei ein schwarzes Pulver (8,5 g) erhalten wurde. Das erhaltene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumoxiddkatalysator auf Titanoxid-Siliciumdioxidträger mit 12 bis 18,5 mesh durch Formen erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumchlorid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \times 100 = 6,2 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \times 100 = 4,7 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumchloridkatalysator auf Titanoxid-Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Reaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (180 ml/min) und Sauerstoffgas (180 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 2 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $0,46 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Katalysator. Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $9,77 \times 10^{-4}$  mol/min · g-Ru.

## Vergleichsbeispiel 6

Ein Katalysator wurde mit folgendem Verfahren hergestellt. Zuerst wurde der Ionenaustausch eines Trägersiliciumdioxids durchgeführt. Im Handel erhältliches Aerosilsiliciumdioxid (Aerosil-300, hergestellt von Nippon Aerosil Co.) (10 g) wurde in einen Glaskolben und dann Wasser (200 ml) eingebracht, gefolgt von 1 Stunde Erhitzen unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden wäßriges Ammoniak (25 Gew.-%, 16,2 g) und Wasser (700 ml) in den Kolben eingebracht und die gemischte Lösung 2 Tage stehengelassen. Dann wurde das Aerosilsiliciumdioxid filtriert, ausreichend mit Wasser gewaschen und ausreichend bei 60° C an Luft getrocknet, wobei ein Siliciumdioxidträger des  $\text{NH}_4^+$ -Typs (8,07 g) erhalten wurde.

Dieser Siliciumdioxidträger (3,7 g) und Wasser (120 ml) wurden in einen Glaskolben eingebracht und eine Lösung, hergestellt durch Lösen von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (5,0 g) in Wasser (1500 ml) langsam unter Rühren unter Erhitzen in einem Ölbad auf 60° C zugetropft, gefolgt von 2 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur. Nach vollständigem Rühren wurde die Reaktionslösung unter Erhitzen auf 60° C in einem Rotationsverdampfer eingedampft, wobei ein schwachgelbes Pulver erhalten wurde. Das Pulver wurde 3 Stunden in einem Luftstrom bei 456° C gebrannt, wobei ein schwarzes Pulver (5,5 g) erhalten wurde. Das erhaltene Pulver wurde granuliert, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger mit 12 bis 18,5 mesh erhalten wurde.

Der berechnete Wert des Gehalts an Rutheniumoxid war wie folgt:

$$\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 36 \text{ Gew.-%}$$

Der berechnete Wert des Gehalts an Ruthenium war wie folgt:

$$\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 27 \text{ Gew.-%}$$

Der so erhaltene Rutheniumoxidkatalysator auf Siliciumdioxidträger (2,5 g) wurde in ein Reaktionsrohr wie in Beispiel 1 beschrieben eingebracht, außer daß er ausreichend mit einem Titandioxidträger (5 g) gemischt wurde, dessen Teilchengröße auf 12 bis 18,5 mesh eingestellt war, um den Katalysator zu verdünnen. Mit dem gleichen Reaktionsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, außer daß Chlorwasserstoffgas (194 ml/min) und Sauerstoffgas (198 ml/min) eingeleitet wurden, wurde die Reaktion durchgeführt. 1,8 Stunden nach Beginn der Reaktion betrug die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit des Katalysators  $3,86 \times 10^{-4}$  mol/min g-Katalysator.

Die Bildungsaktivität an Chlor pro Gewichtseinheit an Ru-Katalysator betrug  $14,1 \times 10^{-4}$  mol/min g-Ru.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, das die Verwendung mindestens eines Katalysators, ausgewählt aus folgenden Katalysatoren (a) bis (d) umfaßt:
  - (a) ein Rutheniumchloridkatalysator auf einem Träger, bei dem der Träger mindestens eine der Verbindungen Titanoxid und Zirkoniumoxid enthält, und das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt,
  - (b) ein Katalysator, erhalten durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Ruthenium-Carbonyl-Komplex, einem Ruthenium-organische Säure-Salz, Ruthenium-Nitrosyl-Komplex, Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Ruthenium-organischer Amin-Komplex und Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, auf einem Träger, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt,
  - (c) ein Rutheniumoxidkatalysator, erhalten durch Oxidation eines Katalysators, der durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Chlorruthenat, Chlorruthenathydrat, Salz von Ruthensäure, Salz von Rutheniumoxychlorid, Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid oder Bromid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Rutheniumbromid, Ruthenium-organischer Amin-Komplex, Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex, einem Ruthenium-organische Säure-Salz, Ruthenium-Nitrosylkomplex und Ruthenium-Phosphin-Komplex, auf einem Träger hergestellt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt, und
  - (d) ein Katalysator, erhalten durch Calcinieren von Rutheniumchlorid auf einem Träger bei einer Temperatur von nicht weniger als 280° C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger des Katalysators (a) 1 bis 8 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger des Katalysators (a) Titanoxid ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator (a) ein Katalysator ist, der ferner Titanchlorid enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger des Katalysators (b) 1 bis 8 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator (b) ein Katalysator, erhalten durch Aufbringen mindestens einer Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Ruthenium-Carbonyl-Komplex, Rutheniumessigsäuresalz und Ruthenium-Nitrosylkomplex, auf einem Träger ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger des Katalysators (c) 1 bis 8 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Rutheniumverbindung des Katalysators (c) mindestens eine Rutheniumverbindung, ausgewählt aus einem Salz von Ruthensäure, Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Rutheniumbromid, Ruthenium-organischer Amin-Komplex, Ruthenium-Acetylacetonat-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex, Ruthenium-organische Säure-Salz und Rutheni-



...m-Nitrosyl-Komplex, ist.

Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Rutheniumverbindung des Katalysators (c) mindestens eine Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Ruthenium-Ammin-Komplex, Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex, Ruthenium-Carbonyl-Komplex, Rutheniumessigsäuresalz und Ruthenium-Nitrosyl-Komplex, ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Rutheniumverbindung des Katalysators (c) mindestens eine Rutheniumverbindung, ausgewählt aus Chlorid von Ruthenium-Ammin-Komplex und Ruthenium-Nitrosyl-nitrat, ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Oxidationsbehandlung des Katalysators (c) bei 280 bis 500°C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator (d) ein Katalysator, erhalten durch Calcinieren von Rutheniumchlorid auf einem Träger bei einer Temperatur von 280 bis 500°C, ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Brenntemperatur des Katalysators (d) 300 bis 450°C beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger des Katalysators (d) Titanoxid oder Zirkoniumoxid ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Ruthenium zum Träger des Katalysators (d) 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktionstemperatur der Reaktion zur Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff 200 bis 380°C beträgt, der Reaktionsdruck Atmosphärendruck bis 50 Atm. beträgt, reiner Sauerstoff als Sauerstoff verwendet wird und das Molverhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff 0,1 : 4 bis 10 : 4 beträgt.